

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63110272 A**(43) Date of publication of application: **14.05.88**

(51) Int. Cl.

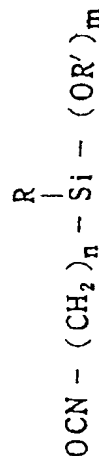
C09J 3/16
C08G 18/71
(21) Application number: **61253787**(22) Date of filing: **27.10.86**(71) Applicant: **SUMITOMO DEYUREZU
KKSUMITOMO BAKELITE CO LTD**(72) Inventor: **TAKASHIMA KIYOMINE
TAKAHASHI KENZO
UJIGAWA WATARU
TAYAMA SHOJI**(54) **ADHESIVE COMPOSITION FOR COMPOSITE
LAMINATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition containing a specific polyol, an -NCO group-containing silane coupling agent and a polyisocyanate compound, having excellent adhesivity, chemical resistance and heat resistance and useful for various plastic films, etc.

CONSTITUTION: The objective composition having excellent adhesivity at high temperature contains (A) a polyol having ≥ 2 -OH groups in one molecule [e.g. a compound produced by reacting one or more compounds comprising polyether polyol and/or polyester polyol with a polyisocyanate at an equivalent ratio (-NCO/-OH) of 0.5W0.9], (B) a silane coupling agent having -NCO group in the molecule [e.g. a compound of formula (n is 2W5; R is none or -CH₃; R' is -CH₃ or -C₂H₅; m is 3 when R is none and m is 2 when R is -CH₃)] and (C) a polyisocyanate compound.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-110272

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月14日

C 09 J 3/16
C 08 G 18/71J F F
N F E6681-4J
7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 複合ラミネート用接着剤組成物

⑯ 特 願 昭61-253787

⑰ 出 願 昭61(1986)10月27日

⑱ 発 明 者	高 島	清 峰	東京都港区三田3丁目11番36号	住友デュレズ株式会社内
⑱ 発 明 者	高 橋	健 三	東京都港区三田3丁目11番36号	住友デュレズ株式会社内
⑱ 発 明 者	宇 治	川 亘	東京都港区三田3丁目11番36号	住友デュレズ株式会社内
⑱ 発 明 者	田 山	捷 治	東京都港区三田3丁目11番36号	住友デュレズ株式会社内
⑲ 出 願 人	住友デュレズ株式会社		東京都港区三田3丁目11番36号	
⑲ 出 願 人	住友ベークライト株式 会社		東京都港区三田3丁目11番36号	

明 細 書

1. 発明の名称

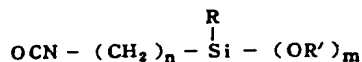
複合ラミネート用接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 分子中に-OH基を2個以上有するポリオール(A)、分子中に-NCO基を有するシランカップリング剤(B)、およびポリイソシアネート化合物(C)を含有してなることを特徴とする複合ラミネート用接着剤組成物。

(2) ポリオール(A)が、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールからなる群より選ばれた1種または2種以上とポリイソシアネートとを-NCO基と-OH基の当量比(-NCO/-OH) 0.5~0.9で反応させた反応生成物である特許請求の範囲第1項記載の複合ラミネート用接着剤組成物。

(3) 分子中に-NCO基を有するカップリング剤(B)が、一般式

n: 2~5、R: 無、または-CH₃R': -CH₃、または-C₂H₅m: Rが無るとき3、Rが-CH₃のとき2

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の複合ラミネート用接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、接着性に優れた複合ラミネート用ポリウレタン樹脂接着剤組成物に関するものである。詳しくは、各種プラスチックフィルム、シート類、金属箔、紙、等のラミネートに有用な接着性、耐薬品性、耐熱性に優れたポリウレタン樹脂接着剤組成物に関するものである。

〔従来技術〕

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のプラスチックフィルムやシート類、各種紙、鉄、鉛、アルミニウム等の金属箔や薄板

を、二層または三層以上にポリウレタン樹脂接着剤により貼合した複合フィルムが食品、薬品等の包装材、容器、箱類や電磁波シールド材、フィルムコンデンサー等の産業資材等に広く用いられている。

食品包装材としては、複合フィルムの袋に食品を充填後、真空包装された後、長期保存に耐えるため100～135℃の高温で殺菌されるいわゆるレトルト用途が最近多くなっている。この場合、高温殺菌工程での接着力低下がしばしば問題となる。又、食品の種類によっては、内容物の一部が内層フィルムを透過して接着層を劣化させ、接着力の低下ないしは層間剥離を起こすことが問題となっている。

薬品包装材として用いられる場合も、食品の場合と同様に薬品の成分が内層フィルムを透過して接着層を劣化させ、接着力の低下をひきおこし、しばしば問題となる。

一方、産業資材として用いられる場合、例えば、塩化ビニルフィルム／アルミニウム箔の複合材が

基を有するシランカップリング剤を用いることにより複合ラミネート用ポリウレタン樹脂接着剤の接着性、耐薬品性、耐熱性を改良できることを見出し、本発明に至ったものである。

〔発明の構成〕

本発明は、分子中に-OH基を2個以上有するポリオール（以下、ポリオール(A)という）と分子中に-NCO基を有するシランカップリング剤（以下、-NCOシランカップリング剤(B)という）、およびポリイソシアネート化合物（以下、ポリイソシアネート(C)という）よりなる複合ラミネート用接着剤組成物に関するものである。

本発明において用いられるポリオール(A)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルウレタンポリオール、ポリエステルウレタンポリオールがある。

ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサライドの単独付加重合物、若しくは両者の混合付加重合物、グリセリンまたは、トリメチロールプロパンのエチレンオキ

電磁波シールド材として使用される時、装置より発生する熱により接着層が高温になり、しばしば層間剥離を起こすため接着剤の耐熱性が問題となっている。

複合ラミネート用接着剤の接着性、耐薬品性、耐熱性の向上方法としては、

①ポリウレタン樹脂接着剤の原料として、耐薬品性、耐熱性に優れたポリオールやイソシアネートを用いる方法。

②エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂や塩素化ポリプロピレン等の変性剤で変性する方法。

③クロロシラン、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン等の通常のシランカップリング剤を添加する方法（特公昭58-11912、特公昭59-15157）

等が知られているが、なお一層の性能向上が望まれている。

〔発明の目的〕

本発明者らは、これらの欠点を改良することを目的に種々検討を重ねた結果、分子中に-NCO

サイド、または、プロピレンオキサライド付加物のごときポリアルキレンポリオール、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサライドまたはプロピレンオキサライド付加物等が用いられる。

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、マレイン酸、イタコン酸、セバチン酸等の二塩基酸、若しくはそれらのジアルキルエステル、またはそれらの混合物と、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類の一種もしくは二種以上とを反応させて得られる両末端に-OH基を有する線状ポリエステルグリコール、あるいはグリコール類の一部をグリセリンやトリメチロールプロパンのごとき多官能ポリオールで置き換えて反応させて得られる分岐状ポリオールが用いられる。

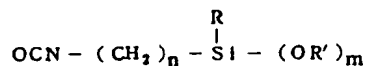
ポリエーテルウレタンポリオールとしては、前記のポリエーテルポリオールとポリイソシアネート、更に必要により低分子ポリオールとを-NCO基と-OH基の当量比（-NCO/-OH）0.5～0.9

で反応させたものが用いられる。

ポリエステルウレタンポリオールとしては、前記のポリエステルポリオールとポリイソシアネート、更に必要により低分子ポリオールを-NCO基と-OH基の当量比(-NCO/-OH) 0.5~0.9で反応させたものが用いられる。

なお、ここでのウレタン化反応に用いられるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート(2,4-TDI、2,6-TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、およびこれらの混合物等があげられる。

本発明で使用する-NCOシランカップリング剤(Ⅱ)は、例えば一般式



n : 2~5、 R : 無、または-CH₃

R' : -CH₃、または-C₂H₅

m : R が無のとき3、 R が-CH₃のとき2

で表わされる化合物であり、-NCO基とメトキシシランまたは、エトキシシランの作用により接着剤の接着性、耐薬品性、耐熱性を向上させる。

-NCOシランカップリング剤(Ⅱ)の添加は、接着剤の調合時に行なってもよいし、ウレタン化反応の始め、あるいは反応中、または終了後に行なってもよい。-NCOシランカップリング剤(Ⅱ)の添加量は、接着剤固形分100部当たり0.03~40部であり、好ましくは0.07~10部である。添加量が0.03以下では接着性向上への効果がほとんど無く、40部以上では粘着性が低下するため接着作業時の作業性が低下する。

-NCOシランカップリング剤(Ⅱ)は、-NCO基を含有するため-NCO/-OHの当量比計算に当たっては、(Ⅱ)成分に含まれてくる-NCO基の量を考慮せねばな

らない。しかし、添加量が3%以下の場合にはほとんど考慮する必要がない。

低分子ポリオールとしては一分子中に2~6個の-OH基を有する分子量が500以下の例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、PTMG、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサジオール等がある。

ポリイソシアネート化合物(Ⅲ)としては、前述のポリオール(Ⅰ)に含まれるポリエーテルウレタンポリオール、またはポリエステルウレタンポリオールの原料に用いられたポリイソシアネートモノマーおよび、これらモノマーと前述の低分子ポリオールとを-NCO/-OHの当量比2~20の-NCO過剰で反応させた反応物が用いられる。

なお、接着剤使用時の(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)三成分中の-NCO/-OH当量比は、1.0~8の範囲に入るように調合される。-NCO/-OH当量比が1.0未満では、硬化が不十分となり良好な接着を得ることができない。また、8以上を超えると、イソシアネート

基がいつまでも接着層に残存して硬化が完了せず、接着強さの安定までに時間がかかり、問題となったり、接着剤の粘着性が低下してくるため貼合わせ時の作業性が低下する。

本発明の接着剤組成物によりフィルム、金属箔、紙、不織布等を複合するには、

①ドライラミネーターによる方法

フィルムまたは金属箔等に接着剤を塗布後、溶剤を熱風により揮散させ接着面を重ね合わせ、ニップロールにより圧縮し、常温~加温下で養生して硬化させる、

②プレスによる方法

フィルムまたはシート、金属箔等に接着剤を塗布後、紙、不織布等を重ね合わせてプレスにより圧縮し、常温~加温下で養生して硬化させる、等の方法がある。

〔実施例〕

以下、実施例について説明する。

実施例-1、比較例1

ビスフェノールA 1モルとプロピレンオキサイ

第 1 表

	実施例-1	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3
ポリオール-1	50g	50g	50g	50g
ポリオール-2	50g	50g	50g	50g
44V-10	86g	86g	86g	86g
r-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン	2g	—	—	—
ビニルトリクロロシラン	—	—	2g	—
r-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン	—	—	—	2g
常 規 接 着 強 さ (g/15mm巾)	1200	450	800	810
煮沸3時間後接着強さ (g/15mm巾)	1150	380	750	770

ド6モルを反応させて得た平均分子量600、水酸基価200のビスフェノールA系ポリエーテルポリオール（ポリオール-1）、ポリプロピレンオキサイドを付加重合させて得た平均分子量3000、水酸基価40のポリエーテルポリオール（ポリオール-2）、及びポリメリックMDI（住友バイエルウレタン社製スミジュール44V-10）を配合して得た接着剤にて塩化ビニル樹脂フィルムとアルミニウム箔を接着する場合につき、本発明の効果を見るため従来のカップリング剤と-NCO系カップリング剤を添加して試験を実施した。結果を第1表に示す。

接着条件：被着材—50 μ 硬質塩化ビニルフィルム
／40 μ アルミニウム箔

塗布量—4g/ m^2 （塩化ビニルフィルム面に塗布）

圧 縮—圧力0.5kg/ cm^2 、温度50℃、3日間

接着性試験：ASTM D-1876に準じて、200X15mmの試験片につき試験速度300mm/min、でT型剥離試験を実施。

実施例-2、比較例2

アジピン酸／イソフタル酸／エチレングリコール／ネオペンテルグリコール＝1／1／1.7／0.3（モル比）を反応させて得た平均分子量5000、水酸基価23のポリエステルポリオール（ポリオール-3）とトリメチロールプロパンのTDI付加物（日本ポリウレタン社製 コロネート-L）とを配合して得た接着剤にてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムとナイロンフィルムを接着する場合につき、従来のカップリング剤と-NCO系カップリング剤を添加して試験を実施した。結果を第2表に示す。

第 2 表

	実施例 - 2	比較例 2 - 1	比較例 2 - 2	比較例 2 - 3
ポリオール - 3	100 g	100 g	100 g	100 g
コロネート - L	25 g	25 g	25 g	25 g
酢酸エチル	30 g	30 g	30 g	30 g
γ-イソシアナトプロピル メチルジメトキシシラン	2 g	—	—	—
γ-メルカプトプロピル トリメトキシシラン	—	—	2 g	—
γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	—	—	—	2 g
常態接着強度 (g/15mm巾)	900	450	500	700
煮沸3時間後接着強度 (g/15mm巾)	820	300	450	650
耐食品性 (g/15mm巾)	800	250	400	450

接着条件：被着材—25μPETフィルム/50μナイロンフィルム

塗布量—3 g (Solid) / m² (PETフィルム面に塗布)

圧 締—圧力0.7kg/cm²、温度50℃、3日間

接着性試験：実施例 - 1 に同じ。

耐食品性：複合フィルムをラーメンスープ液中に浸漬し、50℃で1ヶ月放置後、
接着性試験と同じ方法で試験した。

実施例 - 3、比較例 - 3

ポリエーテルウレタンポリオール（住友バイエルウレタン社製スミフェン-0704樹脂分70%）とイソシアネート樹脂（住友バイエルウレタン社製スミジュール-0702樹脂分70%）とを配合して得た接着剤にてポリエチレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムを接着する場合について実施し、その結果を第3表に示す。

第 3 表

	実施例-3	比較例3-1	比較例3-2	比較例3-3
スミフェン0704	100g	100g	100g	100g
スミジュール0702	100g	100g	100g	100g
酢酸エチル	100g	100g	100g	100g
r-イソシアナトプロピル トリメトキシシラン	2g	—	—	—
r-(2-アミノエチル)アミノ プロピルトリメトキシシラン	—	—	2g	—
ビニルトリクロロシラン	—	—	—	2g
常 規 接 着 強 さ (g/15mm巾)	1300	350	500	600
蒸気処理後接着強さ(*1) (g/15mm巾)	1200	200	450	450

接着条件：ドライラミネーターにて貼り合わせ

被着材—40μポリエチレンフィルム（表面コロナ放電処理）/15μポ

リエチレンテレフタレートフィルム

塗布量—3g (Solid) / m² (ポリエチレンフィルム面に塗布)

乾燥—80℃、15秒

ニップロール条件—100℃、50m/min.

養生—室温40℃、3日間

接着性試験：実施例-1に同じ。

*1 : プレッシャークッカーにて120℃の蒸気で3時間処理。

実施例-4、比較例4

ポリエステルウレタンポリオール（住友デュレズ社製スミタックGA-730：樹脂分50%）とイソシアネート樹脂（住友デュレズ社製スミタックGA-721H：樹脂分75%）を配合してポリエチレンフィルム／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを接着する場合についての実施例を第4表に示す。

第 4 表

	実施例-4	比較例4-1	比較例4-2	比較例4-3
スミタックGA-730	90 g	90 g	90 g	90 g
スミタックGA-721H	10 g	10 g	10 g	10 g
酢酸エチル	60 g	60 g	60 g	60 g
γ-イソシアトプロピル トリエトキシシラン	3 g	—	—	—
γ-グリシドオキシプロピル トリメトキシシラン	—	—	3 g	—
γ-メルカプトプロピル メチルジメトキシシラン	—	—	—	3 g
常態接着強度 (g/15mm巾)	1400	360	850	800
煮沸3時間後接着強度 (g/15mm巾)	1350	300	750	700
蒸気処理後接着強度(*1) (g/15mm)	1310	300	700	650
耐食品性 (g/15mm巾)	1050	150	300	350

接着条件：ドライラミネーターにて貼り合わせ

被覆材—40μポリエチレンフィルム（表面コロナ放電処理）/15μアルミ箔/20μPETフィルム

塗布量—3g（Solid）/㎡（ポリエチレンフィルム面とPETフィルム面に塗布）

乾燥—80℃、15秒

ニップロール条件—90℃、50m/min.

養生—温度40℃、3日間

接着性試験：アルミニウム箔/ポリエチレンフィルム面につき、実施例-1に同じ方法で実施。

*1：プレッシャークッカーにて120℃の蒸気で3時間処理。

耐食品性：実施例-2に同じ。